

# BEST AVAILABLE COPY

PAT-NO: JP359190895A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59190895 A

TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM

PUBN-DATE: October 29, 1984

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NANBA, NORIYOSHI

ASAMI, SHIGERU

AOI, TOSHIKI

TAKAHASHI, KAZUO

KUROIWA, AKIHIKO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TDK CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP58065948

APPL-DATE: April 14, 1983

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24

US-CL-CURRENT: 430/290

## ABSTRACT:

**PURPOSE:** To enhance preservability and reduce deterioration of S/N ratio at the time of preservation at a high temperature, by a method wherein a substance obtained by cross-linking a dye having a functional group by a metal base cross-linking agent is used as a light-absorbing body in an optical recording medium having a recording layer comprising a light-absorbing body.

**CONSTITUTION:** One or more of dyes having 1~4 functional groups

selected

from the group consisting of a hydroxyl group, a carboxyl group and a sulfone group, preferably, cyanine dyes, phthalocyanine dyes, squallyium dyes, cholin or cholol anthraquinoene dyes, azo dyes or the like, are cross-linked by a metal base cross-linking agent. An organic compound or chelated compound of titanium, zirconium or aluminum is preferable for use as the metal base cross-linking agent. The thus obtained cross-linked substance is used to provide a recording layer, to which a resin may be added for enhancing a coating property or the like. Further, it is preferable to add a quencher such as a chelated compound of a transition metal to the recording layer.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1984-304474

DERWENT-WEEK: 198449

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Heat mode optical recording medium - where recording layer contains functional gp.-contg. dyes crosslinked with metallic crosslinking agent

PATENT-ASSIGNEE: TDK CORP[DENK]

PRIORITY-DATA: 1983JP-0065948 (April 14, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 59190895 A	October 29, 1984	N/A	019 N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 59190895A	N/A	1983JP-0065948	April 14, 1983

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 59190895A

BASIC-ABSTRACT:

Optical recording medium comprises a recording layer, comprising (A) a light-absorber, on a base material. Component (A) comprises one or more kinds of (a1) functional gp.-contg. dyes which are crosslinked with (a2) a metallic crosslinking agent. Recording layer comprises (A) and (B) resin. Recording layer comprises (A) and (C) quencher or (A), (B) and (C).

Pref. (a2) is an organic cpd. or a chelate cpd. of titanium, zirconium or aluminium. The functional gp. is OH, carboxy and/or sulphone gp. Pref. (C) is a transient chelate cpd. Suitably (a1) is cyanine dyes, e.g., 3,3-di(6-hydroxyhexyl) -11-diphenylamino-10,12-ethylene -5,6,5',6'-dibenzothiatoly carbocyanine perchlorate, phthalocyanine dyes, e.g.,

3,3'-di(6-hydroxyhexyloxycarbonyl) vanadylphthalocyanine, squarylium dyes, e.g., bis(2-hydroxy-4-dimethyl aminophenyl) -squarylium, choline or chololes, anthraquinone series, azo series, e.g., azobenzoic acid, etc.

ADVANTAGE - Medium has a high sensitivity writing and storage properties and there is little deterioration in the S.N ratio. Addn. of (B) to (A) improves the coating properties. Addn. of (C) to (A) and (B) improves light resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: HEAT MODE OPTICAL RECORD MEDIUM RECORD LAYER  
CONTAIN FUNCTION  
GROUP CONTAIN DYE CROSSLINK METALLIC CROSSLINK AGENT

DERWENT-CLASS: A89 E12 G05 P75

CPI-CODES: A12-L02E; E05-L01; E05-M; E21; E22-C; E23-B; E25-E;  
G06-F05;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*05\*

Fragmentation Code

A313 A422 A540 A960 C108 C500 C710 C720 C801 C802  
C803 C804 C805 C807 H401 H481 J012 J172 J582 L560  
M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222  
M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M272 M281  
M282 M311 M320 M321 M342 M382 M391 M411 M510 M520  
M530 M540 M620 M630 M782 M903 Q132 Q312 Q345 Q504  
R043

Chemical Indexing M4 \*01\*

Fragmentation Code

D013 D019 E810 E899 G010 G019 G036 G112 G552 H1  
H103 H141 H181 H2 H201 H4 H402 H482 H7 H720  
H8 K0 L7 L721 M1 M116 M119 M121 M123 M143  
M280 M315 M322 M331 M332 M333 M342 M412 M512 M520  
M532 M541 M782 M903 Q345 R043 W003 W030 W323 W334  
W552 W553

Chemical Indexing M4 \*02\*

Fragmentation Code

A423 A960 D022 D029 E350 H4 H402 H482 H8 J0  
J012 J2 J232 M280 M315 M322 M331 M332 M333 M342  
M373 M392 M411 M511 M520 M530 M540 M630 M782 M903

Q345 R043 W002 W030 W326 W334 W552 W553

Chemical Indexing M4 \*03\*

Fragmentation Code

G013 G019 G037 G100 G543 H1 H103 H142 J5 J562  
M1 M113 M119 M210 M211 M273 M283 M320 M414 M510  
M520 M532 M541 M782 M903 Q345 R043 W334 W552 W553

Chemical Indexing M4 \*04\*

Fragmentation Code

G020 G022 G029 G331 H1 H142 H4 H402 H482 H8  
M280 M314 M322 M332 M342 M383 M392 M414 M510 M520  
M531 M540 M782 M903 Q345 R043 W003 W012 W030 W334  
W552 W553

Chemical Indexing M4 \*06\*

Fragmentation Code

G011 G012 G013 G100 J0 J011 J1 J131 K0 K5  
K533 L7 L722 M280 M320 M414 M510 M520 M531 M540  
M782 M903 Q345 R043 W003 W030 W041 W131 W334 W552  
W553

UNLINKED-RING-INDEX-NUMBERS: 02709; 07541

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 1976 2010 2809 2814 0232 0304 0209 0305 0760 0837

Multipunch Codes: 014 04- 041 046 055 056 065 231 239 247 252 63& 658 659  
688

720 014 034 04- 055 056 061 062 063 065 071 231 239 247 252 63& 658 659  
720

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1984-129857

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1984-226881

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—190895

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24

識別記号

庁内整理番号  
6906—2H  
8421—5D

⑬ 公開 昭和59年(1984)10月29日  
発明の数 3  
審査請求 未請求

(全19頁)

⑭ 光記録媒体

①特 願 昭58—65948  
②出 願 昭58(1983)4月14日  
③発 明 者 南波 寛良  
東京都中央区日本橋一丁目13番  
1号ティーディーケイ株式会社  
内  
④発 明 者 浅見 茂  
東京都中央区日本橋一丁目13番  
1号ティーディーケイ株式会社  
内  
⑤発 明 者 青井 利樹  
東京都中央区日本橋一丁目13番

1号ティーディーケイ株式会社  
内

⑥発 明 者 高橋 一夫  
東京都中央区日本橋一丁目13番  
1号ティーディーケイ株式会社  
内

⑦発 明 者 黒岩 顕彦  
東京都中央区日本橋一丁目13番  
1号ティーディーケイ株式会社  
内

⑧出 願 人 ティーディーケイ株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番  
1号

⑨代 理 人 弁理士 石井 陽一

明 細 書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

1. 光吸収体からなる記録層を基体上に有する光記録媒体において、光吸収体として、官能基を有する色素の1種または2種以上を金属系架橋剤によって架橋してなる光吸収体を用いることを特徴とする光記録媒体。

2. 金属系架橋剤がチタン、ジルコニウムまたはアルミニウムの有機化合物またはキレート化合物である特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

3. 官能基が、水酸基、カルボキシ基およびスルホン基からなる群から選ばれた官能基の少なくとも1種である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の光記録媒体。

4. 光吸収体と樹脂とからなる記録層を基体

上に有する光記録媒体において、光吸収体として、官能基を有する色素の1種または2種以上を金属系架橋剤によって架橋してなる光吸収体を用いることを特徴とする光記録媒体。

5. 金属系架橋剤がチタン、ジルコニウムまたはアルミニウムの有機化合物またはキレート化合物である特許請求の範囲第4項に記載の光記録媒体。

6. 官能基が、水酸基、カルボキシ基およびスルホン基からなる群から選ばれた官能基の少なくとも1種である特許請求の範囲第4項または第5項に記載の光記録媒体。

7. 光吸収体とクエンチャーとからなるか、あるいはこれらに加えて樹脂を含む記録層を基体上に有する光記録媒体において、光吸収体として、官能基を有する色素の1種または2種以上を金属系架橋剤によって架橋してなる光吸収体を用いることを特徴とする光記録媒体。

8. 金属系架橋剤がチタン、ジルコニウムまたはアルミニウムの有機化合物またはキレート

化物である特許請求の範囲第7項に記載の光記録媒体。

9. 官能基が、水酸基、カルボキシ基およびスルホン基からなる群から選ばれた官能基の少なくとも1種である特許請求の範囲第7項または第8項に記載の光記録媒体。

10. クエンチャーが遷移キレート化合物である特許請求の範囲第7項ないし第9項のいずれかに記載の光記録媒体。

3

み出しを行うものがある。

そして、このようなビット形成型の媒体の1例として、基体上に、光吸収色素からなる記録層を設層して、色素を融解してビットを形成するものや、ニトロセルロース等の自己酸化性の樹脂と光吸収色素とを含む記録層を設層し、ニトロセルロース等を分解させビットを形成するものや、熱可塑性樹脂と光吸収色素とからなる記録層を設層し、樹脂および色素を融解してビットを形成するものなどが知られている。

しかし、このような媒体では、保存によって、色素がマイグレーションして、基体中に浸入したり、再凝集、再結晶したり、ブリードアウトを生じて、書き込み感度が低下したり、読み出しのS/N比が低下したりする不都合がある。特に、記録後の高温下での保存によって、ビットが変形し、読み出しのS/N比が大きく低下してしまう。

## II 発明の目的

5

## 3. 発明の詳細な説明

### I 発明の背景

#### 技術分野

本発明は、光記録媒体、特にヒートモードの光記録媒体に関する。

#### 先行技術

光記録媒体は、媒体と書き込みないし読み出しヘッドが非接触であるので、記録媒体が摩耗劣化しないという特徴をもち、このため、種々の光記録媒体の開発研究が行われている。

このような光記録媒体のうち、暗室による画像処理が不要である等の点で、ヒートモード光記録媒体の開発が活発になっている。

このヒートモードの光記録媒体は、記録光を熱として利用する光記録媒体であり、その1例として、レーザー等の記録光で媒体の一部を融解、除去等して、ビットと称される小穴を形成して書き込みを行い、このビットにより情報を記録し、このビットを読み出し光で検出して読

4

本発明は、このような実状に鑑みなされたものであって、その主たる目的は、保存性が向上し、特に記録後の高温保存によるS/N比の劣化が減少した光記録媒体を提供することにある。

このような目的は、下記の本発明によって達成される。

すなわち第1の発明は、

光吸収体からなる記録層を基体上に有する光記録媒体において、光吸収体として、官能基を有する色素の1種または2種以上を金属系架橋剤によって架橋してなる光吸収体を用いることを特徴とする光記録媒体である。

さらに第2の発明は、

光吸収体と樹脂とからなる記録層を基体上に有する光記録媒体において、光吸収体として、官能基を有する色素の1種または2種以上を金属系架橋剤によって架橋してなる光吸収体を用いることを特徴とする光記録媒体である。

そして第3の発明は、

6

光吸収体とクエンチャーとからなるか、あるいはこれらに加えて樹脂を含む記録層を基体上に有する光記録媒体において、光吸収体として、官能基を有する色素の1種または2種以上を金属系架橋剤によって架橋してなる光吸収体を用いることを特徴とする光記録媒体である。

### III 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明における記録層は、光吸収体からなり、光吸収体として、官能基を有する色素の1種または2種以上を金属系架橋剤によって架橋してなるものを用いる。

用いる色素の種類には特に制限はなく、後述の金属系架橋剤と反応する官能基を有するものであればよい。

この場合、官能基は、水酸基、カルボキシ基およびスルホン基のうちの1種または2種以上であることが好ましい。なお、これら官能基

は、金属塩であってもよい。

そして、色素は、これら官能基を1~4個程度、より好ましくは2個有するものであることが好ましい。

用いる色素としては、特に下記のものが好適である。

#### D1 シアニン色素

2-チアゾリル、2-(4,5-ベンゾチアゾリル)、2-(ナフト(1,2-d)チアゾリル)、2-(ナフト(3,4-d)チアゾリル)、2-(フェナントリノ(9,10-d)チアゾリル)、2-ベンゾオキサゾリル、2-セレナゾリル、2-キノリル、4-キノリル、2-ベンズイミダゾリル等のヘテロ環残基を両端に有し、これらを、

それぞれ置換または非置換の1,3,5,7-ノナテトラエニリデン、1,3,5-ヘプタトリエニリデン、3,5-ジメチレン-1,3,5-ヘプタトリエニリデン、2,4-ネオペンチレン-1,3,5-ヘプタトリ

7

エニリデン、2-メチレン-4-プロベニル-5,6-ベンゾピリウム、1,3-ペンタジエニリデン、2-プテニリデン、3,5-トリメチレン-1,3,5-ヘプタトリエニリデン等で連結したものを、

なお、一方のヘテロ環残基が+電荷をもつことにより、そのヘテロ環残基の置換基は-電荷をもつてもよく、あるいは、I, Br, ClO<sub>4</sub>, BF<sub>4</sub>, p-トルエンスルホン、p-クロロベンゼンスルホン等の陰イオンと造塩していてもよい。

そして、これらの場合には、-OH, -COOH, -SO<sub>3</sub>H等の官能基がヘテロ環残基に直接、より好ましくはヘテロ環残基のN原子にアルキル基等を介して結合する。

例えば、

3,3'-ジ(6-ヒドロキシヘキシル)-11-ジフェニルアミノ-10,12-エチレン-5,6,5',6'-ジベンゾチアトリカルボシアニン パークロレート、

8

3,3'-ジ(2-ヒドロキシエチル)-11-ジフェニルアミノ-10,12-エチレン-5,6,5',6'-ジベンゾチアトリカルボシアニン パークロレート、

3,3'-ジ(4-カルボキシブチル)-11-ジフェニルアミノ-10,12-エチレン-5,6,5',6'-ジベンゾチアトリカルボシアニン パークロレート、

3,3'-ジ(6-スルホヘキシル)-11-ジフェニルアミノ-10,12-エチレン-5,6,5',6'-ジベンゾチアトリカルボシアニン パークロレート、

3,3'-ジ(6-ヒドロキシヘキシル)-10,12-トリメチレン-ペンタトリエニリデン-5,6,5',6'-ジベンゾチアトリカルボシアニン パークロレート、

3,3'-ジ(2-カルボキシブチル)-10,12-トリメチレン-ペンタトリエニリデン-5,6,5',6'-ジベンゾチアトリカルボシアニン パークロレート、

9

10



1, 1'-ジ(2-ヒドロキシエチル) -  
2, 2'-トリカルボシアニン パークロ  
レート、

1, 1'-ジ(4-ヒドロキシブチル) -  
2, 4'-トリカルボシアニン パークロ  
レート、

1, 1'-ジ(4-スルホブチル) - 4,  
4'-トリカルボシアニン パークロレート  
など。

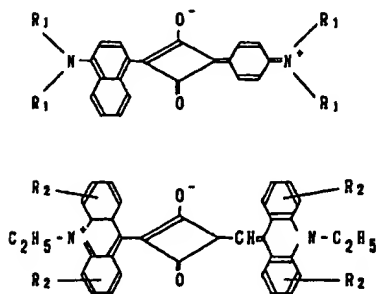
## D2 フタロシアニン色素

フタロシアニン色素のベンゼン環に、-OH、  
-COOH、-SO<sub>3</sub>H等の官能基が直接、より好  
ましくは適当な連結基、例えば、-OCO-、-COO  
-、-CONH<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-などに結  
合したアルキル基等を介して、結合したもの  
の。

フタロシアニンの中心金属原子としては、  
特に、Pb、VO、Mn、Sn、Cu等が好  
ましい。

例えば、

11



この場合、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、アルキル基等の  
置換基を表わす。

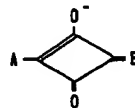
そして、特に、アルキル基に、好ましくは  
-OH、-COOH、-CO<sub>2</sub>H等の官能基が結合した  
ものが好適である。

13

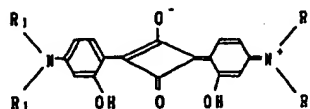
3, 3'-ジ(6-ヒドロキシヘキシルオ  
キシカルボニル)バナジルフタロシアニン、

3, 3'-ジ(8-カルボキシペンチルオ  
キシカルボニル)バナジルフタロシアニンな  
ど。

## D3 スクワリリウム色素



にて示されるもの。ここに、A、Bは、  
それぞれ、芳香族環であり、特に下記のもの  
が好ましい。



12

例えば、

ビス(2-ヒドロキシ-4-ジメチルアミ  
ノフェニル)スクワリリウム、

4-ジ(ヒドロキシエチル)アミノフェニ  
ル-4'-ジエチルアミノナフチルスクワリ  
リウムなど。

## D4 コリンまたはコロール

特願昭57-80487号にて提案したコ  
リンまたはコロールに、上記の官能基 -OH、  
-COOH、-SO<sub>3</sub>Hが結合したもの。

## D5 アントラキノン系

直接またはアルキル基を介し、-OH、-COOH、  
-SO<sub>3</sub>H等の官能基が結合したもの。

例えば、

1, 5-ジ(8-ヒドロキシブチルアミ  
ノ)アントラキノン、

ジ(4-メチル-2-スルホフェニルアミ  
ノ)アントラキノン、

ジ(4-メチル-2-カルボキシフェニル  
アミノ)アントラキノンなど。

14

## D 6 アゾ系

特にビスアゾ系、トリシアゾ系やアゾクロム系等であって、上記の官能基が結合したものの。

例えば、

アゾ安息香酸、

アゾ-2-ヒドロキシナフタリン-1'-ヒドロキシベンゼンなど。

これら色素は、公知の方法に従い容易に合成することができる。

このような色素の1種または2種以上、通常1~2種は、金属系架橋剤によって架橋される。

用いる金属系架橋剤としては、チタン、ジルコニウムまたはアルミニウムの有機化合物またはキレート化合物であることが好ましい。

これらのうち、特に好適なものとしては、下記のようなものがある。

15

リコレート、

ジ-1-プロポキシ-ビス(アセト酢酸エチル)チタネートなど、

$\beta$ -ジケトン、ケトエステル、ヒドロキシカルボン酸ないしそのエステルや塩、ケトアルコール、アミノアルコール、エノール活性化合物などを配位子とするもの。

## B 3 チタンアシレート

オキソチタンビス(モノアンモニウムオキサレート)、

トリ-n-ブトキシチタンモノステアレート、

i-プロポキシチタンジメタクリレート-1-ステアレート、

i-プロポキシチタントリス(4-アミノベンゾエート)、

i-プロポキシチタントリス(ジオクチルフォスフェート)など。

## B 4 ジルコンアルコキシド

テトラエトキシジルコネート、

17

## B 1 チタンアルコキシド

テトラ-i-プロポキシチタン(TPT)、

テトラ-n-ブトキシチタン(TBT)、

テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン、

テトラステアロキシチタン、

TPTポリマー( $n=2\sim 10$ )、

TBTポリマー( $n=2\sim 10$ )、

トリブトキシステアロイルチタンポリマー( $n=2\sim 10$ )など。

## B 2 チタンキレート

ジ-1-プロポキシ-ビス(アセチルアセトナート)チタネート、

ジ-n-ブトキシ-ビス(トリエタノールアミナート)チタネート、

ジヒドロキシ-ビス(ラクタート)チタネート、

(エチレングリコラート)チタンビス(ジオクチルフォスフェート)、

チタニウム-1-プロポキシオクチレング

16

テトラ-1-プロポキシジルコネート、

テトラ-n-プロポキシジルコネート、

テトラ-n-ブトキシジルコネート、

テトラ-1-ブトキシジルコネート、

テトラ-(2-メチル)ブトキシジルコネート、

テトラ-(3-メチル)ペントキシジルコネート、

テトラ-n-ヘプチルオキシジルコネート、

テトラ-n-オクチルオキシジルコネートなど。

## B 5 ジルコンキレート

ジルコニウムテトラアセチルアセトナート等の、

$\beta$ -ジケトン

例えば、2,4-ペンタンジオン、2,4-ヘプタンジオンなど

ケトエステル

例えば、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エ

18

テル、アセト酢酸ブチルなど

ヒドロキシカルボン酸ないしそのエステルや塩

例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸アソモニウム塩、サリチル酸、サリチル酸メチル、サリチル酸エチル、サリチル酸フェニル、リンゴ酸、リンゴ酸エチル、酒石酸、酒石酸メチル、酒石酸エチルなど

ケトアルコール

例えば、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ヘプタノンなど

アミノアルコール

例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルモノエタノールアミン、N-エチルモノエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノール

アミンなど

エノール性活性水素化合物

例えば、マロン酸ジエチル、メチロールメラミン、メチロール尿素、メチロールアクリルアミドなど

等を配位子とするもの。

B 6 ジルコン石けん

例えば、

ジルコニウム-2-エチルヘキソエート、  
ナフテン酸ジルコニウム、  
ステアリン酸ジルコニウムなど。

B 7 酢酸ジルコニウム

B 8 アルミニウムアルコキシド

アルミニウムイソプロピレート、

モノsec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、

アルミニウムsec-ブチレートなど。

B 9 アルミニウムキレート

エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、

19

アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、

アルミニウムトリスアセチルアセトナート、

アルミニウムモノアセチルアセトナートビス(エチルアセトアセテート)、

アルミニウムジ-n-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、

アルミニウムジ-イソプロポキシドモノエチルアセトアセテート、

アルミニウムオキシドオクトエート、

アルミニウムオキシドステアレートなど、  
β-ジケトン、ケトエステル、ヒドロキシカルボン酸ないしそのエステルや塩、ケトアルコール、アミノアルコール、エノール性活性化合物などを配位子とするもの。

上記色素の1種または2種以上は、これら金属系架橋剤によって架橋される。

架橋物を得るには、色素と架橋剤の所定量ずつを溶液中に溶解し、室温〜50℃程度の温度

20

で反応を生じさせればよい。あるいは、これを塗布して、記録層として設けたのちに、好ましくは加熱を施して架橋を行ってもよい。このとき、脱離したアルコールやキレート化剤等は、蒸散させることが好ましい。

このような架橋反応により、色素は、-O-, -COO-, -SO<sub>3</sub>-等を介し、Ti, Zr, Alと結合する。そして、Ti, Zr, Al原子には、2または4個のR-O-CまたはR-O-(COまたはSO<sub>2</sub>)-C(RはTi, Zr, Al)結合が生じることになる。

この場合、色素を2官能以上とすれば、このような結合単位を複数個もつ架橋物が生じることになる。

本発明の媒体の記録層は、このような架橋物からなるものであるが、記録層中には、別途、他の樹脂が含まれていてもよい。

このとき、塗布性と乾燥性が向上し、記録密度や読み出しのS/N比等が向上する。

用いる樹脂としては、自己酸化性のもの、あるいは熱可塑性樹脂が好適である。

記録層に含有される自己酸化性の樹脂は、昇温したとき、酸化的な分解を生じるものであるが、これらのうち、特にニトロセルローズが好適である。

また、熱可塑性樹脂は、記録光を吸収した色素の昇温により、軟化するものであり、熱可塑性樹脂としては、公知の種々のものを用いることができる。

これらのうち、特に好適に用いることができる熱可塑性樹脂には、以下のようなものがある。

i) ポリオレフィン

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1など。

ii) ポリオレフィン共重合体

例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリレート共重合体、エチレン-アクリル共重合体、エチレン-プロピ

23

塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル-アクリルニトリル共重合体、塩化ビニリデン-ブタジエン-ハロゲン化ビニル共重合体など。

この場合、共重合比は、任意のものとすることができる。

v) ポリスチレン

vi) スチレン共重合体

例えば、スチレン-アクリルニトリル共重合体 (AS樹脂)、スチレン-アクリルニトリル-ブタジエン共重合体 (ABS樹脂)、スチレン-無水マレイン酸共重合体 (SMA樹脂)、スチレン-アクリルエステル-アクリルアミド共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体 (SBR)、スチレン-塩化ビニリデン共重合体、スチレン-メチルメタアクリレート共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

vii) スチレン型重合体

25

レン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレンプロピレンターポリマー (EPT) など。

この場合、モノマーの重合比は任意のものとすることができる。

iii) 塩化ビニル共重合体

例えば、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-無水マレイン酸共重合体、アクリル酸エステルないしメタアクリル酸エステルと塩化ビニルとの共重合体、アクリルニトリル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニルエーテル共重合体、エチレンないしプロピレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体に塩化ビニルをグラフト重合したものなど。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

iv) 塩化ビニリデン共重合体

24

例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、2,5-ジクロルスチレン、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ビニルナフタレン、 $\alpha$ -ビニルピリジン、アセナフテン、ビニルアントラセンなど、あるいはこれらの共重合体、例えば、 $\alpha$ -メチルスチレンとメタアクリル酸エステルとの共重合体。

viii) クマロン-インデン樹脂

クマロン-インデンスチレンの共重合体。

ix) テルペン樹脂ないしビコライト

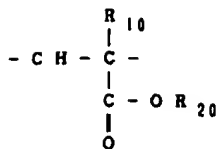
例えば、 $\alpha$ -ピネンから得られるリモネンの重合体であるテルペン樹脂や $\beta$ -ピネンから得られるビコライト。

x) アクリル樹脂

特に下記式で示される原子団を含むものが好ましい。

26

式



上記式において、 $\text{R}_{10}$ は、水素原子またはアルキル基を要わし、 $\text{R}_{20}$ は、置換または非置換のアルキル基を要わす。この場合、上記式において、 $\text{R}_{10}$ は、水素原子または炭素原子数1~4の低級アルキル基、特に水素原子またはメチル基であることが好ましい。また、 $\text{R}_{20}$ は、置換、非置換いずれのアルキル基であってもよいが、アルキル基の炭素原子数は1~4であることが好ましく、また

27

チル共重合体、アクリルニトリル-ブタジエン共重合体、アクリルニトリル-アクリル酸ブチル共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

iii) ダイアセトンアクリルアミドポリマー

アクリルニトリルにアセトン作用させたダイアセトンアクリルアミドポリマー。

iv) ポリ酢酸ビニル

v) 酢酸ビニル共重合体

例えば、アクリル酸エステル、ビニルエーテル、エチレン、塩化ビニル等との共重合体など。

共重合比は任意のものであってよい。

vi) ポリビニルエーテル

例えば、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルブチルエーテルなど。

vii) ポリアミド

この場合、ポリアミドとしては、ナイロン

28

$\text{R}_{20}$ が置換アルキル基であるときには、アルキル基を置換する置換基は、水酸基、ハロゲン原子またはアミノ基（特にジアルキルアミノ基）であることが好ましい。

このような上記式で示される原子団は、他のくりかえし原子団とともに、共重合体を形成して各種アクリル樹脂を構成してもよいが、通常は、上記式で示される原子団の1種または2種以上をくりかえし単位とする単独重合体または共重合体を形成してアクリル樹脂を構成することになる。

xi) ポリアクリルニトリル

xii) アクリルニトリル共重合体

例えば、アクリルニトリル-酢酸ビニル共重合体、アクリルニトリル-塩化ビニル共重合体、アクリルニトリル-スチレン共重合体、アクリルニトリル-塩化ビニリデン共重合体、アクリルニトリル-ビニルピリジン共重合体、アクリルニトリル-メタクリル酸メ

29

8、ナイロン68、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン13等の通常のホモナイロンの他、ナイロン6/66/610、ナイロン6/66/12、ナイロン6/66/11等の重合体や、場合によっては変性ナイロンであってもよい。

xviii) ポリエステル

例えば、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、セバステン酸等の脂肪族二塩基酸、あるいはイソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族二塩基酸などの各種二塩基酸と、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のグリコール類との縮合物や、共縮合物が好適である。そして、これらのうちでは、特に脂肪族二塩基酸とグリコール類との縮合物や、グリコール類と脂肪族二塩基酸との共縮合物は、特に好適である。

さらに、例えば無水フタル酸とグリセリン

との縮合物であるグリブタル樹脂を、脂肪酸、天然樹脂等でエステル化変性した変性グリブタル樹脂等も好適に使用される。

#### xi) ポリビニルアセタール系樹脂

ポリビニルアルコールを、アセタール化して得られるポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール系樹脂はいずれも好適に使用される。

この場合、ポリビニルアセタール系樹脂のアセタール化度は任意のものとすることができ。

#### ii) ポリウレタン樹脂

ウレタン結合をもつ熱可塑性ポリウレタン樹脂。

特に、グリコール類と、ジイソシアナート類との縮合物によって得られるポリウレタン樹脂、とりわけアルキレングリコールとアルキレンジイソシアナートとの縮合によって得られるポリウレタン樹脂が好適である。

#### iii) ポリエーテル

31

、メタクリル酸、アクリル酸などのNa、Li、Zn、Mg塩など。

#### iv) ケトン樹脂

例えば、シクロヘキサノンやアセトフェノン等の環状ケトンとホルムアルデヒドとの縮合物。

#### v) キシレン樹脂

例えば、m-キシレンまたはメシチレンとホルマリンとの縮合物、あるいはその変性体。

#### vi) 石油樹脂

C<sub>5</sub>系、C<sub>9</sub>系、C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>共重合系、ジシクロペンタジエン系、あるいは、これらの共重合体ないし変性体など。

以上)上記 i) ~ vi) の2種以上のブレンド体、またはその他の熱可塑性樹脂とのブレンド体。

など、自己酸化性または熱可塑性の樹脂の分子量等は種々のものであってよい。

このような自己酸化性または熱可塑性の樹脂

33

スチレンホルマリン樹脂、環状アセタールの開環重合物、ポリエチレンオキサイドおよびグリコール、ポリプロピレンオキサイドおよびグリコール、プロピレンオキサイドーエチレンオキサイド共重合体、ポリフェニレンオキサイドなど。

#### vii) セルロース誘導体

例えば、アセチルセルロース、エチルセルロース、アセチルブチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースなど、セルロースの各種有機酸エステル、エーテルないしこれらの混合物。

#### viii) ポリカーボネート

例えば、ポリジオキシジフェニルメタンカーボネート、ポリジオキシジフェニルプロパンカーボネート等の各種ポリカーボネート。

#### ix) アイオノマー

32

と、前記の色素の架橋物とは、通常、重量比で1対0.1~100の広範な量比にて設けられる。

このような記録層中には、さらに、クエンチャーが含有されることが好ましい。

これにより、読み出し光のくりかえし照射によるS/N比の再生劣化が減少し、また耐光性が向上する。

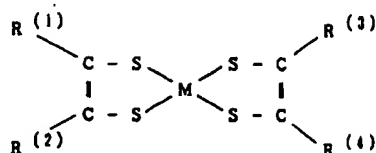
クエンチャーとしては、種々のものを用いることができるが、特に色素が励起して一重項酸素が生じたとき、一重項酸素から電子移動ないしエネルギー移動をうけて励起状態となり、自ら基底状態にもどるとともに、一重項酸素を三重項状態に変換する一重項酸素クエンチャーであることが好ましい。

一重項酸素クエンチャーとしても、種々のものを用いることができるが、特に、再生劣化が減少すること、そして色素結合樹脂との相溶性が良好であることなどから、遷移金属キレート化合物であることが好ましい。この場合、中心金属としては、Ni、Co、Cu、Mn等が好ましく、特に、下記の化合物が好適である。

#### 1) アセチルアセトナートキレート系

- Q 1 Ni (II) アセチルアセトナート  
Q 2 Cu (II) アセチルアセトナート  
Q 3 Mn (III) アセチルアセトナート  
Q 4 Co (II) アセチルアセトナート

#### 2) ビスジチオ-α-ジケトン系

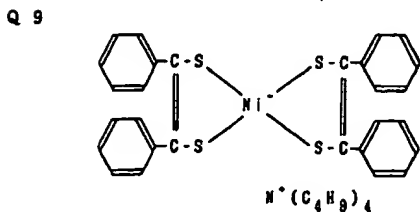
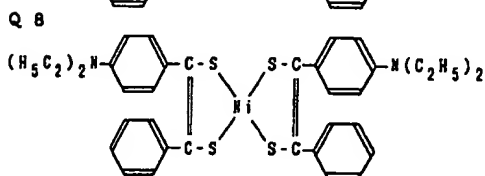
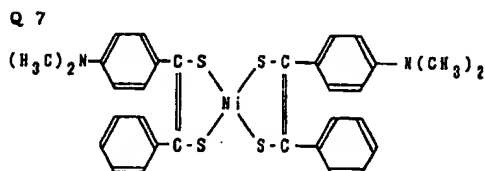


ここに、R (1)、R (2) は、置換ないし非置換のアルキル基またはアリール基を表わし、Mは2価の遷移金属原子を表わす。

この場合、Mは一電荷をもち、4級アンモニウムイオン等と塩を形成してもよい。

- Q 5 Ni (II) ジチオベンジル  
Q 6 Ni (II) ジチオビアセチル

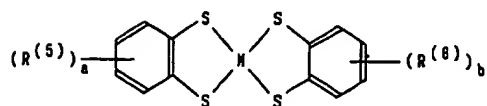
35



37

36

#### 3) ビスフェニルジチオール系



ここに、R (5) および R (6) は、メチル基などのアルキル基、あるいはClなどのハロゲン原子等を表わし、MはNi等の2価の遷移金属原子を表わす。さらに、aおよびbは、それぞれ、0または4以下の整数である。

また、上記構造のMは一電荷をもち、アニオンと塩を形成してもよく、さらにはMの上下には、さらに他の配位子が結合してもよい。

このようなものとしては、下記のものがある。

- Q 10 PA-1001 (商品名 三井炭灰)

38

ファイン株式会社製)

- Q 1 1 PA-1002 (岡上 Ni-ビス (トルエンジチオール) テトラ (1-ブチル) アンモニウム)
- Q 1 2 PA-1003 (岡上)
- Q 1 3 PA-1005 (岡上 Ni-ビス (ジクロロベンゼン) テトラ (1-ブチル) アンモニウム)
- Q 1 4 PA-1006 (岡上 Ni-ビス (トリクロロベンゼンジチオール) テトラ (1-ブチル) アンモニウム)
- Q 1 5 Co-ビス (ベンゼン-1, 2-ジチオール) テトラブチルアンモニウム
- Q 1 6 Co-ビス (0-キシレン-4, 5-ジチオール) テトラ (1-ブチル) アンモニウム
- Q 1 7 Ni-ビス (ベンゼン-1, 2-ジチオール) テトラブチルアンモニウム
- Q 1 8 Ni-ビス (0-キシレン-4, 5-ジチオール) テトラブチルアンモニウム

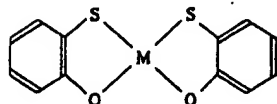
39

- Q 2 2 Ni-ビス (ジブチル ジチオカルバミン酸) (アンチゲン NBC (住友化学社製))

## 5) ビスフェニルチオール系

- Q 2 3 Ni-ビス (オクチルフェニル) サルファイド

## 6) チオカテコールキレート系



ここに、Mは2価の遷移金属原子を表わす。また、Mは一電荷をもち、アニオンと塩を形成していてもよく、ベンゼン環は置換基を有していてもよい。

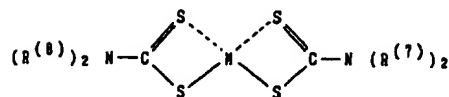
- Q 2 4 Ni-ビス (チオカテコール) テトラブチルアンモニウム塩

41

ウム

- Q 1 9 Ni-ビス (5-クロロベンゼン-1, 2-ジチオール) テトラブチルアンモニウム
- Q 2 0 Ni-ビス (3, 4, 5, 6-テトラメチルベンゼン-1, 2ジチオール) テトラブチルアンモニウム
- Q 2 1 Ni-ビス (3, 4, 5, 6-テトラクロロベンゼン-1, 2ジチオール) テトラブチルアンモニウム

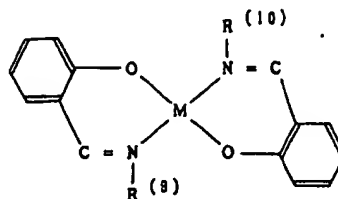
## 4) ジチオカルバミン酸キレート系



ここに、R<sup>(7)</sup> および R<sup>(8)</sup> はアルキル基を表わす。また、Mは2価の遷移金属原子を表わす。

40

## 7) サリチルアルデヒドオキシム系



ここに、R<sup>(8)</sup> および R<sup>(10)</sup> は、アルキル基を表わし、Mは2価の遷移金属原子を表わす。

- Q 2 5 Ni (II) O- (N-イソプロピルホルムイミドイル) フェノール
- Q 2 6 Ni (II) O- (N-ドデシルホルムイミドイル) フェノール
- Q 2 7 Co (II) O- (N-ドデシルホルムイミドイル) フェノール
- Q 2 8 Cu (II) O- (N-ドデシルホルムイミドイル) フェノール

42



Q 2 9 N i ( II ) 2 , 2 ' - { エチレンビス ( ニトリロメチリジン ) } - ジフェノール

Q 3 0 C o ( II ) 2 , 2 ' - { エチレンビス ( ニトリロメチリジン ) } - ジフェノール

Q 3 1 N i ( II ) 2 , 2 ' - { 1 , 8 - ナフチレンビス ( ニトリロメチリジン ) } - ジフェノール

Q 3 2 N i ( II ) - ( N - フェニルホルムイミドイル ) フェノール

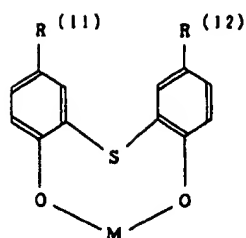
Q 3 3 C o ( II ) - ( N - フェニルホルムイミドイル ) フェノール

Q 3 4 C u ( II ) - ( N - フェニルホルムイミドイル ) フェノール

Q 3 5 N i ( II ) サリチルアルデヒドフェニルヒドラゾン

Q 3 6 N i ( II ) サリチルアルデヒドオキシム

8) チオビスフェノレートキレート系



ここに、Mは前記と同じであり、R<sup>(11)</sup>およびR<sup>(12)</sup>は、アルキル基を要す。またMは一電荷をもち、アニオンと塩とを形成していてもよい。

Q 3 7 N i ( II ) n - ブチルアミノ ( 2 , 2 ' - チオビス ( 4 - tert - オクチル ) - フェノレート ) ( Graesserb - UV - 1 0 8 4 ( アメリカン シーナミド Co., Ltd. ) )

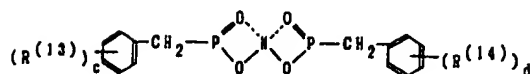
Q 3 8 C o ( II ) n - ブチルアミノ ( 2 ,

43

2' - チオビス ( 4 - tert - オクチル ) - フェノレート )

Q 3 9 N i ( II ) - 2 , 2 ' - チオビス ( 4 - tert - オクチル ) - フェノレート

9) 亜ホスホン酸キレート系

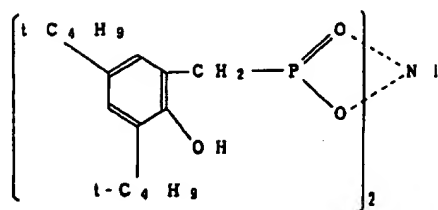


ここに、Mは前記と同じであり、R<sup>(13)</sup>およびR<sup>(14)</sup>は、アルキル基、水酸基等の置換基を要す。

45

44

Q 4 0



この他、他のクエンチャーとしては、下記の様なものがある。

10) ベンゾエート系

Q 5 1 既存化学物質 3 - 3 0 4 0 ( チメビン - 1 2 0 ( チバガイギー社製 ) )

11) ヒンダードアミン系

Q 5 2 既存化学物質 5 - 3 7 3 2 ( SANOL IS - 7 7 0 ( 三共製薬社製 ) )

このようなクエンチャーは、公知の方法に従い合成される。

そして、これらのクエンチャーは、前記色素の架橋物中の色素1モルあたり、一般に0.0

46

5 ~ 12 モル、特に 0.1 ~ 1.2 モル程度含有される。

なお、クエンチャーの極大吸収波長は用いる色素の極大吸収波長以上であることが好ましい。

これにより、再生劣化はきわめて小さくなる。

この場合、両者の差は 0 か、350 nm 以下であることが好ましい。

このような記録層を設層するには、一般に常法に従い塗設すればよい。

そして、記録層の厚さは、通常、0.03 ~ 10  $\mu\text{m}$  程度とされる。

なお、このような記録層には、この他、他のポリマーないしオリゴマー、各種可塑剤、界面活性剤、帯電防止剤、帯剤、難燃剤、安定剤、分散剤、そして架橋剤等が含有されていてもよい。

このような記録層を設層するには、基体上に、所定の溶媒を用いて塗布、乾燥すればよい。

47

また、基体用の樹脂材質としては、ポリメチルメタクリレート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリエーテルサルフォン、メチルペンテンポリマー等の、みぞ付きないしみぞなし基体が好適である。

これらの基体には、耐溶剤性、ぬれ性、表面強力、熱伝導度等を改善するために、基体上にプライマーをコーティングすることもできる。

プライマーとしては、例えば、チタン系、シラン系、アルミ系のカップリング剤や、各種感光性樹脂等を用いることができる。

また、記録層上には、必要に応じ、透明基体を用いるときに裏面として機能する反射層や、各種最上層保護層、ハーフミラー層などを設けることもできる。

本発明の媒体は、このような基体の一面上に上記の記録層を有するものであってもよく、その両面に記録層を有するものであってもよい。また、基体の一面上に記録層を塗設したものを

い。

なお、塗布に用いる溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系、酢酸ブチル、酢酸エチル、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のエステル系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のエーテル系、ないしトルエン、キシレン等の芳香族系、ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル系、アルコール系などを用いればよい。

このような記録層を設層する基体の材質には特に制限はなく、各種樹脂、ガラス、セラミックス、金属等いずれであってもよい。

また、その形状は使用用途に応じ、テープ、ディスク、ドラム、ベルト等いずれであってもよい。

なお、基体は、通常、トラッキング用の溝を有する。また、必要に応じ、反射層等の下地層や蓄熱層や光吸収層などを有するものであってもよい。

48

2つ用い、それらを記録層が向かいあうようにして、所定の間隙をもって対向させ、それを密閉したりして、ホコリやキズがつかないようにすることもできる。

## IV 発明の具体的作用

本発明の媒体は、走行ないし回転下において、記録光をパルス状に照射する。このとき記録層中の架橋物中の色素の発熱により、色素架橋物が融解し、ビットが形成される。

このように形成されたビットは、やはり媒体の走行ないし回転下、読み出し光の反射光ないし透過光、特に反射光を検出することにより読み出される。

この場合、記録および読み出しは、基体側から行うことが好ましいが、記録層側から行ってもよい。

そして、一旦記録層に形成したビットを光ないし熱で消去し、書き込みを行うこともできる。

なお、記録ないし読み出し光としては、半導体レーザー、He-Neレーザー、Arレーザー、He-Cdレーザー等を用いることができる。

51

これとは別に比較のため、下記表1に示されるように色素のみからなる記録層を形成した。

用いた色素および架橋剤は、下記のとおりである。

架橋剤X ジーイープロポキシビス(アセチルアセトナート)チタン

架橋剤Y エチルアセトアセテートアルミニウムジイープロピレート

架橋剤Z ジルコニウムテトラアセチルアセトナート

色素A 3,3'-ジ(6-ヒドロキシヘキシル)-1,1'-ジフェニルアミノ-10,12-エチレン-5,8,5',6'-ジベンジチアトリカルボシアニンパークロレート

色素B 1,1'-ジ(2-ヒドロキシエチル)-2,2'-トリカルボシアニンパークロレート

色素C 3,3'-ジ(6-ヒドロキシヘキシルオキシカルボニル)バナジルフタロシ

53

## V 発明の具体的効果

本発明によれば、媒体の長期保存を行っても、書き込み感度や、S/N比の劣化がきわめて少ない。特に、記録後に高温にて保存したのちの読み出しのS/N比の劣化はきわめて小さくなる。

また、読み出しのS/N比もきわめて高い。

なお、第2の発明によれば、塗布性、塗膜性が向上し、また第3の発明によれば、再生劣化が格段と減少し、耐光性がきわめて高くなる。

本発明者らは、本発明の効果を確認するため種々実験を行った。

以下にその1例を示す。

## 実験例1

下記表1に示されるように、下記の色素と架橋剤とを、同表に示されるモル比にて用い、これをPMMA製基体上に塗布し、40℃に加熱して、0.07μm厚の記録層をえた。

これらはいずれもIR測定の結果、架橋物を形成していることが確認された。

52

## アニン

色素D 3,3'-ジ(6-カルボキシペンチルオキシカルボニル)バナジルフタロシ

## アニン

このようにして作製した各サンプルについて、1800rpmで回転させながら、半導体レーザー(830nm)を1μmφに集光し(集光部出力10mW)、パルス巾100nsecで書き込みを行った。

この後、1mWの半導体レーザー読み出し光を1μsec巾、3KHzのパルスとして照射して、その反射光を検出して、C/N比を測定した。

次いで、各サンプルを、50℃、相対湿度90%にて1000時間保存したのち、C/N比の劣化を測定した。

保存後のC/N比の劣化率(%)を表1に示す。

54

表 1 に示される結果から、本発明の効果があることがわかる。

### 実験例 2

実験例 1 のサンプル No. 1, 4 において、色素の架橋物に対し、重量比で 30% の樹脂を添加したサンプル No. 12, 42 をえた。

用いた樹脂は、クマロンーインデン樹脂（数平均分子量 800）、およびポリ $\alpha$ -メチルスチレン（数平均分子量 8万）である。

これらの結果を表 2 に示す。

2 2

サンプル No.	1 2	4 2
樹 脂	P M M A	ポリ $\alpha$ - メチル スチレン
C / N 比	5 1	5 0
劣化率 (%)	7	8

56

表 2 に示される結果から、第 2 の発明の効果  
があきらかである。

### 実験例 3

実験例 1 のサンプル No. 1 において、色素の重合体に対し、重量比で 40% のクエンチャー Q 14 を添加したサンプル No. 13 をえた。

サンプル No. 1, 13 に、1 mW, 1  $\mu$ s, 3 KHz の読み出し光を 4 分間照射したときの C/N 比の劣化率 (%) を表 3 に示す。

**爽 3**

サンプル No.	1	1 3
クエンチャー	—	Q 1 4
C / N 比劣化率		
高温保存劣化 (%)	4	3
反射率劣化率		
再生劣化 (%)	3 6	2

表 3 に示される結果から、第 3 の発明の効果  
があきらかである。

出願人      ティーディーケイ株式会社  
代理人      弁理士      石 井 陽 一

## 手続補正書 (自発)

## 6. 補正の内容

昭和58年 6月25日

特許庁長官 若杉和夫殿



## 1. 事件の表示

昭和58年特許願第 65948号

## 2. 発明の名称

光配線媒体

## 3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 東京都中央区日本橋一丁目13番1号

名 称 (306) ティーディーケイ株式会社

代表者 大 蔵 寛

## 4. 代理人

〒171

住 所 東京都豊島区西池袋五丁目17番11号

矢部ビル1階 電話 988-1680

石井特許事務所 971-4978

氏 名 (8286) 弁理士 石 井 陽



## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

明細書の「3. 発明の詳細な説明」の欄の記載を、下記のとおり補正する。

I) 第35ページ第18行に、[Ni, Co, Cu, Mn]とあるを、[Ni, Co, Cu, Mn, Pd, Pt]と補正する。

II) 第35ページ第20行~第46ページの5行までの記載を、下記のとおり補正する。

## (1) アセチルアセトナートキレート系

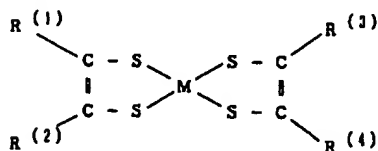
Q 1 Ni (II) アセチルアセトナート

Q 2 Cu (II) アセチルアセトナート

Q 3 Mn (III) アセチルアセトナート

Q 4 Co (II) アセチルアセトナート

## 2) ビスジチオ-α-ジケトン系



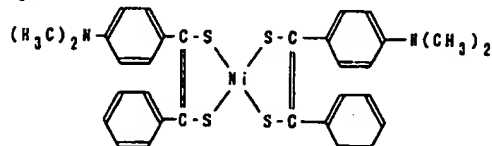
ここに、R(1), R(2), R(3), R(4)は、置換ないし非置換のアルキル基またはアリール基を置き、Mは、Ni, Co, Cu, Pd, Pt等の遷移金属原子を置き、

この場合、Mは-電荷をもち、4級アンモニウムイオン等のカチオンと塩を形成してもよい。

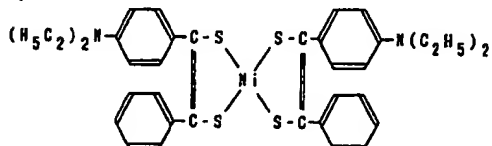
Q 5 Ni (II) ジチオベンジル

Q 6 Ni (II) ジチオビアセチル

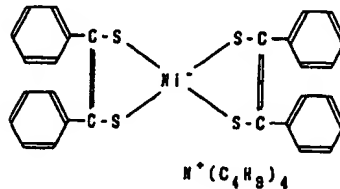
Q 7



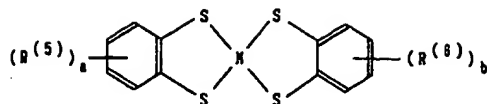
Q 8



Q 9



## 3) ビスフェニルジチオール系



ここに、 $R(5)$  および  $R(6)$  は、メチル基などのアルキル基、あるいはClなどのハロゲン原子等を入れ、 $M$  は、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Cu$ 、 $Pd$ 、 $Pl$ 等の遷移金属原子を入れ、さらに、 $a$  および  $b$  は、それぞれ、0 または4以下の整数である。

また、上記構造の $M$ は-電荷をもって、カチオンと塩を形成してもよく、さらには $M$ の上下には、さらに他の配位子が結合しているもよい。

このようなものとしては、下記のものがある。

Q10 PA-1001 (商品名 三井東圧

5

ウム

Q19 Ni-ビス(5-クロロベンゼン-1,2-ジチオール)テトラブチルアンモニウム

Q20 Ni-ビス(3,4,5,6-テトラメチルベンゼン-1,2-ジチオール)テトラブチルアンモニウム

Q21 Ni-ビス(3,4,5,6-テトラクロロベンゼン-1,2-ジチオール)テトラブチルアンモニウム

## 4) ジチオカルバミン酸キレート系



ここに、 $R(7)$  および  $R(8)$  はアルキル基を入れ、また、 $M$  は $Ni$ 、 $Co$ 、 $Cu$ 、 $Pd$ 、 $Pl$ 等の遷移金属原子を入れ、

7

ファイン株式会社製)

Q11 PA-1002 (同上 Ni-ビス(トルエンジチオール)テトラ(ヒープチル)アンモニウム)

Q12 PA-1003 (同上)

Q13 PA-1005 (同上 Ni-ビス(ジクロロベンゼン)テトラ(ヒープチル)アンモニウム)

Q14 PA-1008 (同上 Ni-ビス(トリクロロベンゼンジチオール)テトラ(ヒープチル)アンモニウム)

Q15 Co-ビス(ベンゼン-1,2-ジチオール)テトラブチルアンモニウム

Q16 Co-ビス(0-キシレン-4,5-ジチオール)テトラ(ヒープチル)アンモニウム

Q17 Ni-ビス(ベンゼン-1,2-ジチオール)テトラブチルアンモニウム

Q18 Ni-ビス(0-キシレン-4,5-ジチオール)テトラブチルアンモニウム

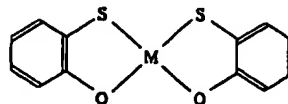
6

Q22 Ni-ビス(ジブチルジチオカルバミン酸)(アンチゲンNBC(佐友化学社製))

## 5) ビスフェニルチオール系

Q23 Ni-ビス(オクチルフェニル)サルファイド

## 6) チオカテコールキレート系

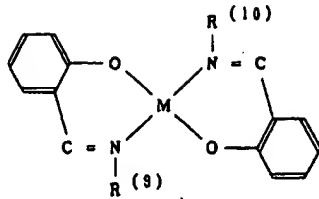


ここに、 $M$  は、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Cu$ 、 $Pd$ 、 $Pl$ 等の遷移金属原子を入れ、また、 $M$  は-電荷をもち、カチオンと塩を形成してもよく、ベンゼン環は置換基を有しているもよい。

Q24 Ni-ビス(チオカテコール)テトラブチルアンモニウム塩

8

## 7) サリチルアルデヒドオキシム系



ここに、R(9) および R(10) は、アルキル基を置き、Mは、Ni, Co, Cu, Pd, Pt等の遷移金属原子を置き、

Q25 Ni(II) o-(N-イソプロピルホルムイミドイル)フェノール

Q26 Ni(II) o-(N-ドデシルホルムイミドイル)フェノール

Q27 Co(II) o-(N-ドデシルホルムイミドイル)フェノール

Q28 Cu(II) o-(N-ドデシルホルムイミドイル)フェノール

Q29 Ni(II) 2,2'-(エチレンビス(ニトリロメチリジン))-ジフェノール

Q30 Co(II) 2,2'-(エチレンビス(ニトリロメチリジン))-ジフェノール

Q31 Ni(II) 2,2'-(1,8-ナフチレンビス(ニトリロメチリジン))-ジフェノール

Q32 Ni(II) -(N-フェニルホルムイミドイル)フェノール

Q33 Co(II) -(N-フェニルホルムイミドイル)フェノール

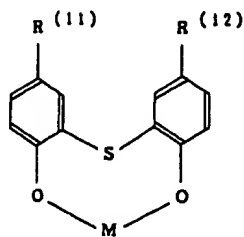
Q34 Cu(II) -(N-フェニルホルムイミドイル)フェノール

Q35 Ni(II) サリチルアルデヒドフェニルヒドラゾン

Q36 Ni(II) サリチルアルデヒドオキシム

9

## 8) チオビスフェノレートキレート系



ここに、Mは前記と同じであり、R(11)およびR(12)は、アルキル基を置き、またMは-電荷をもち、カチオンと塩とを形成していてもよい。

Q37 Ni(II) n-ブチルアミノ(2,2'-チオビス(4-tert-オクチル)-フェノレート)(Cynasorb UV-1084 (アメリカンシアナミド Co., Ltd.))

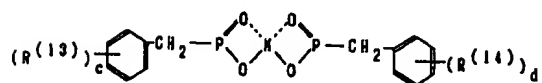
Q38 Co(II) n-ブチルアミノ(2,

10

2'-チオビス(4-tert-オクチル)-フェノレート)

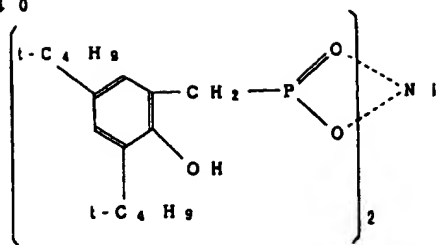
Q39 Ni(II) 2,2'-チオビス(4-tert-オクチル)-フェノレート

## 9) 亜ホスホン酸キレート系



ここに、Mは前記と同じであり、R(13)およびR(14)は、アルキル基、水酸基等の置換基を置き、

Q 4 0



この他、他のクエンチャーとしては、下記の  
ようなものがある。

## 10) ベンゾエート系

Q 4 1 既存化学物質 3-3040 (チヌビ  
ン-120 (チバガイギー社製))

## 11) ヒンダードアミン系

Q 4 2 既存化学物質 5-3732 (SANTOL  
LS-770 (三井製薬社製))